

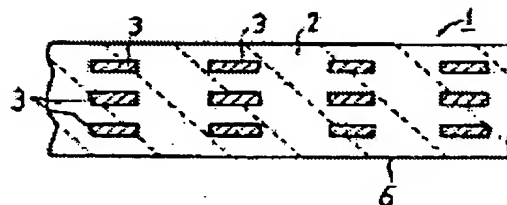
DISK CERAMICS HEATER AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP4101380
Publication date: 1992-04-02
Inventor: MIWA SHINICHI; others: 01
Applicant: NGK INSULATORS LTD
Classification:
- international: H05B3/20; B22F7/06
- european:
Application number: JP19900215811 19900817
Priority number(s):

Abstract of JP4101380

PURPOSE: To prevent pollution inside an apparatus, degradation of heating efficiency thereof, and to improve corrosion resistance and thermal impact resistance by forming a resistance heating element inside a disk silicon nitride sintered body.

CONSTITUTION: Inside a disk silicon nitride sintered body 2, a film like resistance heating element 3 made of metal, which has a melting point higher than the sintering temperature of the sintered body 2, is formed by printing. At that time, the resistance heating element 3 can also be provided as multiple layers. By providing the metallic film resistance heating element 3 having a melting point higher than the sintering temperature of the silicon nitride sintered body 2, generation of pollution from impurity is prevented, corrosion resistance and thermal impact resistance are improved, dispersion of products due to temperature distribution, delays of response speed and temperature rising speed are overcome.



Japanese Patent gazette No. 2533679

[Claims]

[Claim 1]

A board-like ceramic heater comprising:

a board-like silicon-nitride sintered compact; and
a film-like resistance heating element which consists of
a metal which is formed by printing, in the board-like
silicon-nitride sintered compact, and has a higher melting point
than the sintering temperature of the above-mentioned
silicon-nitride sintered compact,

which is characterized in that:

two or more kinds of rare earth oxides chosen from the
group which consists of Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , and Lu_2O_3 is
contained in the above-mentioned silicon-nitride sintered
compact;

one kind of the rare earth oxides occupies 50-mol % to
95-mol % among the total additions of a rare earth oxide;

another rare earth oxides occupies 50-mol % to 95-mol %
among the total additions of a rare earth oxide; and

the ratios of the molar quantity of a rare earth oxide
to the molar quantity of SiO_2 , which is obtained by converting
the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced
from a rare earth oxide) contained in the above-mentioned
silicon-nitride sintered compact into SiO_2 , are 0.4 to 1.3.

[Claim 2]

The manufacture method of a board-like ceramic heater
comprising:

the process of producing a board-like silicon-nitride
formed body;

the printing process which prints the resistance heating
element paste containing the metal powder which has a higher
melting point than the sintering temperature of this
silicon-nitride formed body on the surface face of this
board-like silicon-nitride formed body;

the process of producing the board-like silicon-nitride
heater formed body by covering at least the front-face side of

the above-mentioned board-like silicon-nitride formed body by the silicon-nitride forming material; and

the sintering process which sinters this silicon-nitride heater formed body by hot pressing,

the method is characterized in that

preparation of the above-mentioned board-like silicon-nitride formed body and the above-mentioned silicon-nitride forming material are carried out to contain two or more kinds of rare earth oxides chosen from the group which consists of Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , and Lu_2O_3 in such a manner that:

one kind of a rare earth oxide occupies 50-mol % to 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide, another rare earth oxides occupy 50-mol % to 5-mol %; and

the ratio of the molar quantity of a rare earth oxide to the molar quantity of SiO_2 , which is obtained by converting the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced from a rare earth oxide) contained in the above-mentioned post-sintered silicon-nitride sintered compact into SiO_2 , be set to 0.4 to 1.3.

[Detailed Description of the Invention]

(Field of the Invention)

The present invention relates to the board-like ceramic heater which can be used suitable for semiconductor fabrication equipment and the like, and its manufacture method.

(Conventional technique and conventional problems)

The heating temperature at the time of the high-temperature processing needed for semiconductor manufacture is in several hundreds to 1000 °C range. As high temperature processing, oxidation diffusion, thin film formation, an annealing, a gettering, a sintering, and the like can be listed.

With the equipment for semiconductor manufacture which requires a super clean state, corrosive gases, such as chlorine system gas and fluorine system gas, are used as the gas for deposition, the gas for etching, and gas for cleaning. For this reason, if

the conventional heater which covered the surface face of a resistance heating element with metals such as a stainless steel and an Inconel, is used as a heating apparatus for heating a wafer in the condition that the wafer is contacting with these corrosive gases, undesirable particles with a grain sizes of several μm such as a chloride, an oxide, and a fluoride will be generated by exposure to these gas.

For this reason, the problem such as impurity contamination and corrosion resistance occurs.

Then, the wafer heating apparatus of the indirect heating method is developed wherein: an infrared lamp is installed at the outside of the container exposed to the gas for deposition and the like, an infrared transmission aperture is equipped in a container outer wall, an infrared radiation is radiated to the heated body which consists of the quality of the material with good corrosion resistance, such as graphite, so as to heat the wafer put on the upper surface of the heated body.

However, the indirect heating method has such a problem as that: as compared with a direct heating system, a heat loss is large; temperature rise takes time; and the transmission of an infrared radiation is gradually barred by adhesion of the CVD film to an infrared transmission aperture, then heat absorption arises at the infrared transmission aperture, and an aperture generates heat.

Furthermore, the so-called high-frequency-heating method is known. However, by this method, a temperature control is difficult and the temperature uniformity of the wafer heating region can not be obtained.

(Process which leads to the invention)

In order to solve the above-mentioned problem, inventors of the present invention embed the spiral resistance heating element in the disk-like dense-natured ceramics to newly obtain a ceramic heater, and examined the heating apparatus wherein this ceramic heater is retained in the case of graphite. As a result, it is realized that this heating apparatus is the extremely excellent equipment which swept away the above

mentioned troubles. However, when this ceramic heater was used for actual semiconductor equipment, it turns out that a new problem arises. That is, since the ceramic heater embeds a spiral resistance heating element inside a ceramic formed body, and is baked by hot pressing, rigidity needed to be given to the resistance heating element and the ceramic formed body, in order to prevent disconnection of the resistance heating element at the time of a press. For this reason, the wire diameter of a linear resistance heating element and thickness of a disk-like ceramic formed body needed to be enlarged to some extent, thus, the thickness was not able to be made small while forming a fine heating element pattern.

For this reason, a resistance heating element tended to be distorted at the time of a press forming, and resistance heating element configurations differed for each product, and the variation in a temperature distribution was large. Moreover, when the resistance heating element was embedded also in the periphery section of a ceramic formed body, the crack and the rupture occurred in this formed body.

Furthermore, from the above limitation, thickness of a heater was not able to be made small in order to lower the heat capacity, and calorific power could not be enlarged, and thus the response to surface-temperature change is slow, and temperature increasing rate was slow. Therefore, the productivity of a semiconductor was not able to be raised in this point.

(A problem to be solved by the invention)

The subject of the present invention is to provide: the ceramic heater which does not produce impurity contamination, which is excellent in corrosion resistance and a thermal shock resistance, and can overcome the variation for every product of a temperature distribution, the lateness of response speed, and a temperature rising rate; and the manufacture method thereof.

(Means for solving a subject)

The present invention relates to a board-like ceramic

heater comprising:

a board-like silicon-nitride sintered compact; and

a film-like resistance heating element which consists of a metal which is formed by printing, in the board-like silicon-nitride sintered compact, and has a higher melting point than the sintering temperature of the above-mentioned silicon-nitride sintered compact,

which is characterized in that:

two or more kinds of rare earth oxides chosen from the group which consists of Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , and Lu_2O_3 is contained in the above-mentioned silicon-nitride sintered compact;

one kind of the rare earth oxides occupies 50-mol % to 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide;

another rare earth oxides occupies 50-mol % to 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide; and the ratios of the molar quantity of a rare earth oxide to the molar quantity of SiO_2 , which is obtained by converting the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced from a rare earth oxide) contained in the above-mentioned silicon-nitride sintered compact into SiO_2 , are 0.4 to 1.3.

Also, the present invention relates to a manufacture method of a board-like ceramic heater comprising:

the process of producing a board-like silicon-nitride formed body;

the printing process which prints the resistance heating element paste containing the metal powder which has a higher melting point than the sintering temperature of this silicon-nitride formed body on the surface face of this board-like silicon-nitride formed body;

the process of producing the board-like silicon-nitride heater formed body by covering at least the front-face side of the above-mentioned board-like silicon-nitride formed body by the silicon-nitride forming material; and

the sintering process which sinters this silicon-nitride heater formed body by hot pressing,

the method is characterized in that preparation of the above-mentioned board-like silicon-nitride formed body and the above-mentioned silicon-nitride forming material are carried out to contain two or more kinds of rare earth oxides chosen from the group which consists of Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , and Lu_2O_3 in such a manner that:

one kind of a rare earth oxide occupies 50-mol % to 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide, another rare earth oxides occupy 50-mol % to 5-mol %; and the ratio of the molar quantity of a rare earth oxide to the molar quantity of SiO_2 , which is obtained by converting the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced from a rare earth oxide) contained in the above-mentioned post-sintered silicon-nitride sintered compact into SiO_2 , be set to 0.4 to 1.3.

The resistance heating element paste may be beforehand printed also in the inside of "board-like silicon-nitride formed body" and, in this case, the laminating of the resistance heating element is carried out to it after sintering.

(Examples)

The disk-like ceramic heater according to the examples of the present invention is explained first.

Fig. 1 and Fig. 2 are a fragmentary sectional view showing the silicon-nitride ceramic heaters 1 and 11, respectively.

Fig. 4 and Fig. 5 are fracture plans showing the example of a resistance heating element pattern, respectively.

In the present example, the film-like resistance heating element 3 which consists of a metal which has a higher melting point than the sintering temperature of this sintered compact 2 is formed in the inside of the disk-like silicon-nitride sintered compact 2 by printing. At this time, as shown in Fig. 1, it is possible to form the plural layers (in this example, three layers) of resistance heating element 3, and it is also possible to prepare one layer, as shown in Fig. 2. About the formation method of the resistance heating element 3, it is

mentioned afterwards. The resistance heating element 3 is formed in a pattern as shown in Fig. 4 and Fig. 5.

In the example shown in Fig. 4, end portion 3a of a film-like resistance heating element is extended toward a center section from the periphery section of the disk-like sintered compact 2 to obtain an inner circumferential electrode 3b. Then, the central exothermic section 3c was prepared inside this inner circumferential electrode 3b, the end of central exothermic section 3c was connected to connection part 3d, the circular periphery electrode 3e was set to range from connection part 3d at the side of the periphery to the whole periphery portion of the heater. And, a plurality of circuit patterns having a sector configuration 3f, as a whole, is formed in the range between inner circumferential electrode 3b and periphery electrode 3e, so as to fill this range with a plurality of circuit patterns having a sector configuration 3f (in Fig. 4, in order to make it plain, the illustration of the pattern 3f was abbreviated partly). Thereby, mainly, the inside of inner circumferential electrode 3b is heated by central exothermic section 3c, and the range between inner circumferential electrode 3b and periphery electrode 3e is heated by of a plurality of sector circuit patterns 3f.

Also, as seen in the example of Fig. 5, plural sector circuit patterns 3g, as a whole, is also formed between inner circumferential electrode 3b and periphery electrode 3e, to fill the range in-between (the illustration of a part of pattern 3g is abbreviated).

Fig. 6 is sectional drawing showing the state where the ceramic heater was attached in heat CVD equipment. Here, in order to make it easy to see, the illustration abbreviation of the resistance heating element 3 has been carried out.

In Fig. 6, the number 18 denotes the container which is used for CVD for semiconductor manufacture, and the number 1 (or 11) denotes the disk-like ceramic heaters for wafer heating attached in the case 7 inside thereof, and the size of the wafer heating surface 6 is set to be 4 to 8 inches so as to be able

to install a wafer.

The gas for thermal CVD is supplied to the inside of a container 18 from the gas feeding holes 16, then the air inside is discharged by the vacuum pump from a air suction pore 17. The disk-like ceramic heater 1 (11) can be heated to about 1100 °C by supplying electric power from external source through the electrode member 20 at the center and an edge of the disk-like ceramic heater 1 (11).

The number 10 denotes a flange with water-cooled-jacket 15 which is covering the upper surface of a case 7, the gap with the side walls of a container 18 is sealed by O ring 14, and thus constituting the ceiling of a container 18.

The number 8 denotes the hollow sheath which penetrates the wall surface of the flange 10 of such a container 18, so as to be inserted into the inside of a container 18, and is joined to the ceramic heater 1 (11).

The thermocouple 9 with a stainless steel sheath is intercalated in the inside of the hollow sheath 8.

The O ring was formed between the hollow sheath 8 and the flange 10 of a container 18, and thus atmospheric invasion is prevented.

The wafer heating surface 6 desirably has a smooth surface, and especially, when a wafer is directly set to the wafer heating surface 6, the flatness thereof needs to set to 500 μm or less, so as to prevent invasion of the gas for deposition to the rear face of a wafer.

According to the disk-like ceramic heater of the present example, the following effect can be shown.

(1) Since the film-like resistance heating element 3 is formed in the inside of the disk-like silicon-nitride sintered compact 2, problems, such as contamination inside equipment and aggravation of the thermal efficiency in the case of an indirect heating method, can be solved.

(2) Since the silicon-nitride sintered compact is used as a heater base, the corrosion resistance to a corrosive gas and the thermal shock resistance are high. Thus, even if repeated

heating and cooling is performed, crack does not occur in a base.

(3) Since the film-like resistance heating element is formed by printing, it is easy to carry out a press forming, and a film-like resistance heating element cannot be easily distorted at the time of a press forming. Therefore, the same pattern can be formed without the variation by forming for every product, and the difference of a temperature distribution can be lessened. Moreover, since a pattern is formed by printing, it is possible to form a much finer pattern compared with a spiral heating element. Furthermore, since a forced stress is not applied to a sintered compact 2 even if a film-like resistance heating element is also formed near the periphery of the disk-like sintered compact 2, a crack is hardly produced.

And, since a resistance heating element is the film-like, even if heater thickness is made small and the heat capacity is lowered, the press forming of a formed body can be performed easily. Therefore, the response to surface-temperature change of a heater is made quick, and the temperature rising rate of a heater can be made quick.

It is desirable to set thickness of a sintered compact 2 to 8mm or less, in this regard.

(4) In recent years, a semiconductor is in a stream of integration, and a large-sized wafer is tend to be used in a semiconductor production process, for example, adoption of a 8 inch type wafer is considered for 16MDRAM. In order to form a fine pattern in such a semiconductor, equalization of film formation and prevention of a distortion of a wafer is important. In this respect, since the heater in this example is a resistance-heating type, it excels in temperature uniformity.

(5) As shown in Fig. 1, when the plural layers film-like resistance heating element 3 is formed, the calorific power per one layer can be capped to be small.

(6) If the metal which constitutes the film-like resistance heating element 3 is set to be tungsten and molybdenum, the adhesion of the resistance heating element 3 to a sintered compact 2 is superior.

(7) Conventionally, there is a ceramic heater formed with the pattern of conductive ceramics, obtained by printing the paste of conductive ceramics inside an insulating ceramic formed body, and sintering this formed body. However, at such a heater, the phenomenon called so-called heat spot arose, and it became the cause of a heating element disconnection.

In this point, even in the present example, if there is a pinhole 4 as shown in Fig. 3 for example, even if the resistance heating element 3 which consists of a high-melting point metal is formed, the heat spot section 5 having small cross-sectional area will be generated around a pinhole 4. Since the specific resistance of this portion is larger than periphery thereof, calorific power increases, and temperature rises. And thus, this portion leads to disconnection of the resistance heating element 3 by vicious circle that a specific resistance becomes further large by this temperature rise.

However, if the plural circuit patterns 3f or 3g of a sector configuration are formed between periphery electrode 3e and inner circumferential electrode 3b as shown in Fig. 4, Fig. 5, a parallel connection is formed between periphery electrode 3e and inner circumferential electrode 3b. Thus, even if any one of 3g or 3f is disconnected as mentioned above, other patterns stay normal. Therefore, even if either of 3f or 3g of circuit patterns is disconnected, a certain degree of temperature uniformity can be retained as a whole, therefore a heater can be used. In this meaning, the number of sector circuit patterns is desirably 30 or more.

In each above-mentioned example, as for the configuration of a ceramic heater, the shape of a disk is desirable in order to heat a circular wafer uniformly. However, the shape of other configurations such as the square board, the hexagonal board and the like can be adopted. Moreover, these ceramic heaters are applicable also to the ceramic heater in plasma-etching equipment, optical etching equipment, and the like.

As a silicon-nitride sintered compact, the silicon-nitride sintered compact which the present applicant

indicated in the Japanese Patent Application S 62 No. 29919 specification (JPS 63-10067 A) has strength at a high temperature and large heat conductivity, and are thus especially desirable.

Namely, this silicon-nitride sintered compact is formed by:

forming the mixed powder of two or more kinds of the rare earth oxide of Y_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , and Lu_2O_3 , and silicon-nitride raw material powder, wherein: any one kind of the selected rare earth oxides occupies less than 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide; the ratios of the molar quantity of the whole added amount of the selected rare earth oxide to the molar quantity of SiO_2 , which is obtained by converting the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced from a rare earth oxide) contained in the above-mentioned post-sintered silicon-nitride sintered compact into SiO_2 is 0.4 to 1.3;

preferably pre-fire the formed body;

then hot press sinter the formed body according to the present invention.

In this silicon-nitride sintered compact, densification is promoted by mixing two or more kinds of the oxides of rare earth elements having a small cation radius (Er_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3), desirably, by mixing Yb_2O_3 in the amount of 50 to 95 mol % of the total added amount of the oxide of rare earth elements, more preferably, by mixing Y_2O_3 and Yb_2O_3 . Densification promotion effect is obtained even when rare earth elements having a large cation radius are used, however, the strength in a high temperature (1400 °C) is not high. This is because characteristics of a crystal-grain-boundary phase having the apatite configuration containing rare earth elements having a large cation radius is different from that of rare earth elements having a small cation radius. The reason of limiting the amount of each one kind of the rare earth to be less than 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide is that, out of this range, the liquid phase obtained by mixture of two kind does not present the characteristic of the fall of an eutectic point, improvement

in a wettability, and densification effect due to a viscous flow, so that densified silicon-nitride sintered compact cannot be obtained. In addition, regarding the addition amount, desirably, at least Yb_2O_3 is contained and the amount of Yb_2O_3 is 50 to 95-mol% of the total addition of a rare earth oxide, and still more desirable, Y_2O_3 and Yb_2O_3 being in a mole ratio of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3=50/50$ to $5/95$.

The reason why the ratios of the whole molar quantity of a rare earth oxide to the molar quantity of SiO_2 when converting the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced from a rare earth oxide) into SiO_2 contained in the above-mentioned post-sintered silicon-nitride sintered compact are decided to be 0.4 to 1.3 is because, within this range, the grain-boundary liquid phase having densification effect is obtained and a grain-boundary phase can be substantially made into the crystal phase having an apatite configuration. When this ratio exceeds 1.3, the grain-boundary liquid phase with densified effect is not acquired, and a lot of $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (Ln: rare earth elements) is contained in a crystal phase. On the other hand, when a ratio is smaller than 0.4, although the grain-boundary liquid phase with densified effect is acquired, $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Ln: rare earth elements) is contained in a crystal phase, and the sintered compact having high strength in high temperature is no longer obtained.

In order to obtain a densified sintered compact having high strength at high temperature, at least the grain-boundary phase of a silicon-nitride grain needs to be substantially consist of a crystal phase, and at least 50% or more of a grain-boundary phase needs to be a crystal phase of an apatite configuration, and it is preferably desirable that, substantially, the whole crystal phase is of an apatite configuration. In addition, this mole ratio, still more desirably, be in a range of 0.5 to 1.2.

The crystal phase of an apatite configuration means the same crystal structure as the crystal phase of the crystal of a hexagonal system with the chemical formula of $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ represented by JCPDS card 30-1462. In the sintered compacts mixed

and added with two or more kinds of rare earth elements, the position at which Y ions occupy in the crystal of $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ is replaced by rare earth elements, and even 2 or more kinds of the rare earth elements completely dissolve therein as solid. In some cases, O replaces the location of N and, to maintain electrical neutrality, the location of Y remains to be a hole.

The amount of SiO_2 is obtained by the following steps: the amount of oxygen in a sintered compact is calculated by the chemical analysis in consideration of the amount of oxygen contained in silicon-nitride raw material powder, and the amount of oxygen introduced by oxidation of a silicon nitride during manufacture; then the amount of oxygen contained in a sintered compact which is derived from the additive of a rare earth oxide is deducted therefrom; and the rest oxygen is converted into the amount of SiO_2 . Therefore, when silicon-nitride sintered-compact raw material powder with few amounts of oxygen, silicon-nitride raw material powder separately added with SiO_2 , or pre-fired powder with increased amount of oxygen is used or when the amount of oxygen introduction is fluctuated by change of the preparing method, the addition amount of a rare earth oxide is arranged according to SiO_2 amount. SiO_2 amount is desirably 1.0 to 5.0 % by weight, in order to obtain the amount needed for the grain-boundary phase for densification. When total additions of a rare earth oxide is 1.0 % of the weight or less, the amount of liquid phase for densification is insufficient. Whereas, if it is 5.0 % of the weight or more, a grain-boundary phase becomes superfluous and strength at a high temperature falls significantly, at the same time, the amount of silicon nitrides is too small, and the strength property as silicon-nitride sintered-compact is lost. Subsequently, the manufacture procedure of the disk-like ceramic heater of Fig. 1 is explained, referring to Figs. 7 to 9. First, a sintering aid is added to silicon-nitride raw material powder. At this time, if a tungsten compound or a molybdenum compound is further added, effect of making a sintered compact black is obtained and desirable. As for a silicon-nitride raw material, the one

has large alpha-content is more desirable from the point of a degree of sintering. The amount of content of oxygen is desirably 1 to 3 % by weight. Subsequently, these raw materials are mixed by attriter and the like in distilled water. Then, if needed, a deferrization and sieving are performed, the binder for granulation is added to mixed powder, and granulation powder is produced. Subsequently, this granulation powder is through particle arranging process, moisture-adjustment process, sieving process, based on the necessity, and then left as it is.

Thereafter, it is desirable to adopt either of two kinds of processes shown below.

(a) As shown in Fig. 7, the formed body is manufactured by press forming the granulation powder which is a silicon-nitride forming material. The formed body 21 is pre-fired at 400 to 800 °C preferably, to obtain strength. Then, the paste containing the metal which has a higher melting point than the sintering temperature of a silicon-nitride sintered compact is printed to the surface of the formed body after pre-fired to form the resistance heating element paste layer 23 thereon. And the granulation powder is further filled on the formed body 21, and then press forming is conducted. Then, the resistance heating element paste layer 23 is again further printed on the formed body. Then, the granulation powder is further filled therein to conduct press forming, to obtain the disk-like silicon-nitride formed body 24, as shown in Fig. 8. Further, a resistance heating element paste layer 23 is formed on the surface 24a of the disk-like silicon-nitride formed body 24.

Successively, the surface 24a of the disk-like silicon-nitride formed body 24 is covered with granulation powder of a silicon-nitride forming material, and then press forming is conducted to obtain disk-like silicon-nitride heater formed body 25 as shown in Fig. 9.

Finally, this formed body 25 is preferably pre-fired at the temperature of 400 to 800 °C, and, subsequently hot-press sintering is carried out at the temperature of 1700 to 2100 °C.

This is because: at the pre-firing temperature of 400 °C or less, an organic substance does not fully decompose, in the range exceeding 2100 °C on the other hand, a silicon nitride decomposes, a pore increases in the inside of a sintered compact and densification is inadequate.

(b) As shown in Fig. 7, formed body 21 is formed by carrying out sheet formation of the granulation powder, and the resistance heating element paste 23 is printed on surface 21a of the formed body. Subsequently, by method as mentioned above, as shown in Fig. 9, the resistance heating element paste 23 is laminated to obtain disk-like silicon-nitride heater formed body 25, then, the obtained disk-like silicon-nitride heater formed body 25 is pre-fired as mentioned above, and then, hot-press sintering is carried out.

Moreover, in the example of Figs. 7 to 9, although three layers of resistance heating element paste layers 23 were formed in Fig. 7, the heater 11 of Fig. 2 can be produced by conducting press forming the disk-like silicon-nitride formed body 21 while covering the surface 21a thereof with the granulation powder to obtain the disk-like silicon-nitride heater formed body and then subjecting this to pre-firing and hot press sintering.

Subsequently, the examples of experiments are described still more concretely. The heater of Fig. 1 was manufactured according to the method of the above (b).

The resistance heating element paste layer 23 was formed by screen-printing, and the layer is made to have a width of 500 μ m and a thickness of 30 μ m. Moreover, the dimension of a disk-like ceramic heater was made into 5mm in thickness and 200mm of diameters. Moreover, pre-firing temperature for dispersing a binder was set at 450 °C, and the pressure at the time of hot-press sintering was made into 200 atm(s) and the sintering temperature at the time of hot-press sintering was made into 1850 °C. Composition of a resistance heating element paste was as follows.

As composition of a resistance heating element paste, the paste consist of: Tungsten powder of 70 percentages by weight; Mo powder of 5 percentages by weight; The ethyl cellulose of

25 percentages by weight which is melted with a butyl acetate carbitol was used. As the silicon nitride, the following is used. 1.32 wt(s)% of Y_2O_3 and 5.37wt(s)% of Yb_2O_3 are added to 93.31wt% of Silicon-nitride powder having: specific surface area $15m^2/g$; amount of oxygen 1.5wt%; and 96% of alpha-ratio.

In this way, each following experiment was conducted about the obtained heater 1.

As a pattern of a resistance heating element, the one shown in Fig. 4 was adopted.

(Temperature rising rate)

The electricity of 25V was applied to the heater, and time required for the temperature rise to reach each of the following temperature from a room temperature was measured.

Room temperature -> 400 °C,	7 second
Room temperature -> 600 °C,	12 second
Room temperature -> 800 °C	18 second
Room temperature -> 1000 °C	25 seconds

(Temperature distribution)

At the time of heating at 600 °C to 1000 °C, the temperature distribution was measured with the infrared radiation thermometer on the whole surface of the wafer heating surface having 200mm of diameters, it was ± 1 °C.

Moreover, at the time it is heated at 400 °C to 600 °C, the temperature distribution was ± 1.4 °C.

(Response to pressure fluctuation)

First, the wafer heating surface was heated to 600 °C, then nitrogen gas was introduced into the container in Fig. 6, and the pressure in a container was changed from 10^{-6} torr to 100 torr. And the temperature of a wafer heating surface took 1 second for recovering to 600 °C ± 3 °C, and took 4 seconds for recovering to 600 °C ± 1 °C.

Comparative Example

The stainless steel heater having 150mm of diameters and a thickness of 15mm wherein the nichrome-wire resistance heating element in the shape of a coil was embedded was used, and each of the above mentioned test result was performed.

(Temperature rising rate)

The electricity of 200V was applied to the heater, and time required for the temperature rise to reach each of the following temperature from a room temperature was measured.

Room temperature -> 400 °C 24 second

Room temperature -> 600 °C 39 second

Room temperature -> 800 °C 93 second

Room temperature -> 1000 °C

A temperature rise is not realized even after 3 minutes or more.

(Temperature distribution)

At the time of heating at 400 °C to 600 °C, the temperature distribution was measured with the infrared radiation thermometer on the whole surface of the wafer heating surface having 150mm of diameters, it was ± 2.5 °C.

Moreover, at the time it is heated at 650 °C to 700 °C, the temperature distribution was ± 3 °C.

Moreover, at the time it is heated at 750 °C to 800 °C, the temperature distribution was ± 4 °C.

(Response to pressure fluctuation)

First, the wafer heating surface was heated to 600 °C, nitrogen gas was introduced into the container in Fig. 6, and the pressure in a container was changed from 10^{-6} torr to 100 torr. And, the temperature of a wafer heating surface took 20 seconds for recovering to 600 °C ± 3 °C.

(Effect of the present invention)

According to the disk-like ceramic heater, and the manufacturing method thereof, according to the present invention, since resistance heating element is formed in the inside of the

disk-like silicon-nitride sintered compact, problems such as: contamination inside equipment in the case of the conventional stainless heater; and aggravation of the thermal efficiency in the case of an indirect heating method, are not generated.

Also, since the silicon-nitride sintered compact is used as a heater base, the corrosion resistance and the thermal shock resistance are high.

Further, since the film-like resistance heating element is formed by printing, it is easy to form, and compared to the case of the resistance heating element in the coil pattern, a film-like resistance heating element cannot be easily distorted at the time of formation, it is possible to form a much finer pattern. Also, even if a film-like resistance heating element is formed near the peripheral portion of the disk-like sintered compact, a forced stress is not applied to the portion. Thus, the press forming of a formed body can be performed easily, so, sintered compact can be made small and the heat capacity can be lowered. Therefore, the response to surface-temperature change of a heater can be made quick, and the temperature rising rate of a heater can be made quick.

Moreover, since a heater base consists of a silicon-nitride sintered compact having large strength at a high temperature and a film-like resistance heating element consists of a metal which has higher melting point than the sintering temperature of this sintered compact, it can be stably used at high temperature, when compared with, for example, the conventional stainless steel heater and the like.

Further, in the disc-like silicon-nitride formed body and silicon-nitride formed body material, two or more kinds of rare earth oxides chosen from the group which consists of Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , and Lu_2O_3 is contained in such a manner that:

one kind of the rare earth oxides occupies 50-mol % to 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide;

another kind of the rare earth oxides occupies 50-mol % to 95-mol % among the total additions of a rare earth oxide;
and

the ratios of the molar quantity of a rare earth oxide to the molar quantity of SiO_2 , which is obtained by converting the amount of the oxygen (except for the oxidation introduced from a rare earth oxide) contained in the above-mentioned post-sintered silicon-nitride sintered compact into SiO_2 , be 0.4 to 1.3. Thus, the densification of the silicon-nitride sintered compact is promoted and heat is easy to conduct from film-like resistance heating element to the base body. Thus, temperature uniformity on the heating face of the heater is improved, and heater as a whole has a superior temperature uniformity and suitable for the long time use.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1, Fig. 2 are the fragmentary sectional view showing the disk-like ceramic heater which according to the example of the present invention, respectively.

Fig. 3 is sectional drawing for explaining a heat spot.

Fig.4 and Fig.5 are the fracture plan showing the formation pattern of a film-like resistance heating element, respectively.

Fig. 6 is a sectional view showing the state in which the disk-like ceramic heater is attached in CVD equipment.

Fig. 7, Fig. 8, and Fig. 9 are sectional drawings for explaining the production process of a disk-like ceramic heater.

- 1 11 disk-like ceramic heater
- 2 .. disk-like silicon-nitride sintered compact
- 3 .. film-like resistance heating element
- 3b .. inner circumferential electrode,
- 3e Periphery electrode
- 3f, 3g .. the pattern of a sector configuration as a whole
- 5 .. heat pot section,
- 6 wafer heating surface
- 18 .. container
- 21 .. formed body by sheet building or the press forming
- 23 .. resistance heating element paste layer
- 24 .. disk-like silicon-nitride formed body
- 24a .. surface face of a disk-like silicon-nitride formed

body

25 .. disk-like silicon-nitride heater formed body

Translation in the Figure

In Fig.6, left-lower corner: blower, vacuum pump

In Fig.6, right-lower corner: gas

甲第 1 号証

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2533679号

(45) 発行日 平成 8 年(1996) 9 月11日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 6 月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/20	3 5 6		H 0 5 B 3/20	3 5 6

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平2-215811	(73) 特許権者	999999999 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成2年(1990)8月17日	(72) 発明者	三輪 真一 愛知県名古屋市名東区照が丘5番地
(65) 公開番号	特開平4-101380	(72) 発明者	本多 俊彦 愛知県名古屋市瑞穂区田光町3丁目27番地
(43) 公開日	平成4年(1992)4月2日	(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外5名)
		審査官	佐野 遼
		(56) 参考文献	特開 昭55-126989 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 盤状セラミックスヒーター及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 盤状の窒化珪素焼結体、及びこの窒化珪素焼結体の内部に印刷により形成され、前記窒化珪素焼結体の焼結温度よりも高い融点を有する金属からなる膜状抵抗発熱体を有しており、前記窒化珪素焼結体内に、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 および Lu_2O_3 からなる群より選ばれた二種以上の希土類酸化物が含有されており、希土類酸化物の総添加量のうち 50モル%～95モル%を希土類酸化物のうちの一種が占めており、50モル%～5モル%を他の希土類酸化物が占めており、前記窒化珪素焼結体に含まれる酸素（希土類酸化物から導入される酸化を除く）の量を SiO_2 に換算したときの SiO_2 のモル量に対する希土類酸化物のモル量の比率が 0.4～1.3であることを特徴とする、盤状セラミックスヒーター。

【請求項2】 盤状窒化珪素成形体を作製する工程；

2

この盤状窒化珪素成形体の表面に、この窒化珪素成形体の焼結温度よりも高い融点を有する金属粉を含有する抵抗発熱体ペーストを印刷する印刷工程；

前記盤状窒化珪素成形体の少なくとも前記表面側を窒化珪素成形材料で覆い、盤状の窒化珪素ヒーター成形体を作製する工程；及び

この窒化珪素ヒーター成形体をホットプレス法によって焼結する焼結工程

を有する、盤状セラミックスヒーターの製造方法であって、

前記盤状窒化珪素成形体および前記窒化珪素成形材料中に、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 および Lu_2O_3 からなる群より選ばれた二種以上の希土類酸化物を含有させ、この際希土類酸化物の総添加量のうち 50モル%～95モル%を希土類酸化物の一種が占め、50モル%～5モル%を他の

希土類酸化物が占め、かつ焼結後の前記窒化珪素焼結体に含まれる酸素（希土類酸化物から導入される酸化を除く）の量を SiO_2 に換算したときの SiO_2 のモル量に対する希土類酸化物のモル量の比率が0.4~1.3となるように配合することを特徴とする、盤状セラミックスヒーターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

（産業上の利用分野）

本発明は、半導体製造装置等に好適に使用できる盤状セラミックスヒーター及びその製造方法に関するものである。

（従来の技術及びその問題点）

半導体製造に必要とされる高温処理時の加熱温度は数百~1000℃の領域にあり、こうした高温処理工程としては、酸化拡散、薄膜形成、アニーリング、ゲッタリング、シンタリング等がある。

スーパークリーン状態を必要とする半導体製造用装置では、デポジション用ガス、エッチング用ガス、クリーニング用ガスとして塩素系ガス、弗素系ガス等の腐食性ガスが使用されている。このため、ウェハーをこれらの腐食性ガスに接触させた状態で加熱するための加熱装置として、抵抗発熱体の表面をステンレススチール、インコネル等の金属により被覆した従来のヒーターを使用すると、これらのガスの曝露によって、塩化物、酸化物、弗化物等の粒径数 μm の、好ましくないパーティクルが発生する。このため、不純物汚染、耐食性に問題があった。

そこでデポジション用ガス等に曝露される容器の外側に赤外線ランプを設置し、容器外壁に赤外線透過窓を設け、グラファイト等の耐食性良好な材質からなる被加熱体に赤外線を放射し、被加熱体の上面に置かれたウェハーを加熱する、間接加熱方式のウェハー加熱装置が開発されている。ところがこの方式のものは、直接加熱式のものに比較して熱損失が大きいく、温度上昇に時間がかかること、赤外線透過窓へのCVD膜の付着により赤外線の透過が次第に妨げられ、赤外線透過窓で熱吸収が生じて窓が加熱すること等の問題があった。

更に、いわゆる高周波加熱法が知られているが、この方法では温度制御が困難であり、またウェハー加熱領域を均熱化できない。

（発明に到る経過）

上記の問題を解決するため、本発明者等は、新たに円盤状の緻密質セラミックス内に螺旋状の抵抗発熱体を埋設し、このセラミックスヒーターをグラファイトのケースに保持した加熱装置について検討した。その結果この加熱装置は、上述のような問題点を一掃した極めて優れた装置であることが判明した。

しかし、このセラミックスヒーターを実際の半導体装置に使用すると、新たな問題が生ずることが解った。

即ち、セラミックス成形体内部に螺旋状の抵抗発熱体

を埋設し、ホットプレス法によって焼成するため、プレス時の抵抗発熱体の断線を防止するため、抵抗発熱体、セラミックス成形体に剛性を与える必要があった。このため、線状の抵抗発熱体の線径、円盤状セラミックス成形体の厚さをある程度大きくする必要があり、この厚さを小さくしかつ微細な発熱体パターンを形成することができなかった。

このため、プレス成形時に抵抗発熱体が歪み易く、また個々の製品毎に抵抗発熱体形状が異なり、温度分布のバラツキが大きかった。またセラミックス成形体の外周部にまで抵抗発熱体を埋め込むと、この成形体にクラック、破壊が発生した。

更に、以上の制限から、ヒーターの肉厚を小さくしてその熱容量を下げ、また発熱量を大きくすることができず、表面温度変化に対する応答が遅く、また昇温速度が遅いため、この点で半導体の生産性を上げることができなかった。

（発明が解決しようとする課題）

本発明の課題は、不純物汚染を生じず、耐食性、耐熱衝撃性に優れ、かつ温度分布の製品毎のバラツキや応答速度、昇温速度の遅さを克服できるようなセラミックスヒーター及びその製造方法を抵抗することである。

（課題を解決するための手段）

本発明は、盤状の窒化珪素焼結体、及び窒化珪素焼結体の内部に印刷により形成されており、窒化珪素焼結体の焼結温度よりも高い融点を有する金属からなる膜状抵抗発熱体を有しており、窒化珪素焼結体内に、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 および Lu_2O_3 からなる群より選ばれた二種以上の希土類酸化物が含有されており、希土類酸化物の総添加量のうち50モル%~95モル%を希土類酸化物のうちの一種が占めており、50モル%~5モル%を他の希土類酸化物が占めており、窒化珪素焼結体に含まれる酸素（希土類酸化物から導入される酸化を除く）の量を SiO_2 に換算したときの SiO_2 のモル量に対する希土類酸化物のモル量の比率が0.4~1.3であることを特徴とする、盤状セラミックスヒーターに係るものである。

また、本発明は、盤状窒化珪素成形体を作製する工程：盤状窒化珪素成形体の表面に、窒化珪素成形体の焼結温度よりも高い融点を有する金属粉を含有する抵抗発熱体ペーストを印刷する印刷工程；盤状窒化珪素成形体の少なくとも表面側を窒化珪素成形材料で覆い、盤状の窒化珪素ヒーター成形体を作製する工程；及び窒化珪素ヒーター成形体をホットプレス法によって焼結する焼結工程を有する、盤状セラミックスヒーターの製造方法であって、盤状窒化珪素成形体および窒化珪素成形材料中に、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 および Lu_2O_3 からなる群より選ばれた二種以上の希土類酸化物を含有させ、この際希土類酸化物の総添加量のうち50モル%~95モル%を希土類酸化物の一種が占め、50モル%~5モル%を他の希土類酸化物が占め、かつ焼結後の窒化珪素焼結体

5

まれる酸素（希土類酸化物から導入される酸化を除く）の量を SiO_2 に換算したときの SiO_2 のモル量に対する希土類酸化物のモル量の比率が0.4~1.3となるように配合する、製造方法に係るものである。

「盤状窒化珪素成形体」の内部にも、予め抵抗発熱体ペーストを印刷してよく、この場合は焼結後に抵抗発熱体が積層される。

（実施例）

まず、本発明の実施例に係る円盤状セラミックスヒーターについて説明する。

第1図、第2図はそれぞれ窒化珪素セラミックスヒーター1,11を示す部分断面図、第4図、第5図はそれぞれ抵抗発熱体パターンの例を示す破断平面図である。

本実施例においては、円盤状窒化珪素焼結体2の内部に、この焼結体2の焼結温度よりも高い融点を有する金属からなる膜状抵抗発熱体3を印刷により形成する。この際、第1図に示すように抵抗発熱体3を複数層（この例では3層）設けることが可能であり、第2図に示すように1層設けることも可能である。抵抗発熱体3の形成方法については後述する。

抵抗発熱体3は、例えば、第4図、第5図に示すようなパターンに形成する。

第4図に示す例では、膜状抵抗発熱体の端部3aを円盤状焼結体2の外周部から中央部へと向って形成し、円形の内周電極3bを設け、この内周電極3bの内側に中央発熱部3cを設け、中央発熱部3cの端を連結部3dに接続し、連結部3dのヒーター外周側端部からヒーター外周縁部全体に亘って円形の外周電極3eを形成した。そして、内周電極3bと外周電極3eとの間の領域に、全体として扇形状の配線パターン3fを複数形成し、この領域を複数の扇形配線パターン3fで埋める（第4図では、見易くするため、一部でパターン3fを図示省略した。）。これにより、主として、内周電極3bの内側は中央発熱部3cで加熱し、内周電極3bと外周電極3eとの間は、複数の扇形配線パターン3fで加熱する。

また、第5図の例でも、内周電極3bと外周電極3eとの間に、やはり全体として扇形の配線パターン3gを複数個形成し、電極3bと3eとの間を埋めている（パターン3gは一部図示省略してある。）。第6図はセラミックスヒーターを熱CVD装置へと取り

つけた状態を示す断面図である。ここでは、見易くするため、抵抗発熱体3を図示省略してある。

第6図において、18は半導体製造用CVDに使用される容器、1（又は11）はその内部のケース7に取付けられたウエハー加熱用の円盤状セラミックスヒーターであり、ウエハー加熱面6の大きさは例えば4~8インチとしてウエハーの設置可能なサイズとしておく。

容器18の内部にはガス供給孔16から熱CVD用のガスが供給され、吸引孔17から真空ポンプにより内部の空気が排出される。円盤状セラミックスヒーター1（11）の中

6

央及び端部の電極部材20を介して外部から電力が供給され、円盤状セラミックスヒーター1（11）を例えば1100℃程度に加熱することができる。10はケース7の上面を覆う水冷ジャケット15付きのフランジであり、リング14により容器18の側壁との間がシールされ、容器18の天井面が構成されている。8はこのような容器18のフランジ10の壁面を貫通して容器18の内部へと挿入された中空シースであり、セラミックスヒーター1（11）に接合されている。中空シース8の内部に、ステンレスシース付きの熱電対9が挿入されている。中空シース8と容器18のフランジ10との間にはリングを設け、大気の侵入を防止している。

ウエハー加熱面6は平滑面とすることが好ましく、特にウエハー加熱面6にウエハーが直接セットされる場合には、平面度を500μm以下としてウエハーの裏面へのデポジション用ガスの侵入を防止する必要がある。

本実施例の円盤状セラミックスヒーターによれば以下の効果を奏しうる。

（1） 円盤状窒化珪素焼結体2の内部に膜状の抵抗発熱体3を形成してあるので、装置内部の汚染や間接加熱方式の場合における熱効率の悪化等の問題を解決できる。

（2） ヒーター基体として窒化珪素焼結体を使用しているため、腐食性ガスに対する耐食性、耐熱衝撃性が高く、繰り返し加熱と冷却を行っても基体にクラックが発生しない。

（3） 膜状の抵抗発熱体を印刷によって形成しているため、プレス成形し易く、プレス成形時に膜状の抵抗発熱体が歪みにくい。従って、製品毎に同一のパターンを成形によるバラツキ無しに形成でき、温度分布の差を少なくできる。また、印刷によりパターンを形成するので、螺旋状の発熱体にくらべて一層微細なパターンを形成することが可能である。更に、円盤状焼結体2の外周付近にも膜状の抵抗発熱体を形成しても、焼結体2に無理な応力がかからないので、クラックが生じにくい。

しかも、抵抗発熱体が膜状なので、ヒーター肉厚を小さくしてその熱容量を下げて、容易に成形体のプレス成形ができる。従って、ヒーターの表面温度変化に対する応答を速くし、またヒーターの昇温速度を速くできる。

この意味で、焼結体2の肉厚は8mm以下とすることが好ましい。

（4） 近年、半導体は集積化の一途にあり、半導体製造工程では、大型のウエハーを用いる方向にあり、例えば16MDRAMでは8インチタイプのウエハーの採用が検討されている。こうした半導体に微細なパターンを形成するには、膜形成の均一化、ウエハーの歪防止が重要である。この点、本例のヒーターは抵抗加熱型であるので、均熱性に優れている。

（5） 第1図に示すように、膜状の抵抗発熱体3を複

数層設けた場合は、一層当りの発熱量を小さく抑えることができる。

(6) 膜状の抵抗発熱体3を構成する金属をタングステン、モリブデンとすると、抵抗発熱体3と焼結体2との密着性が優れている。

(7) 従来、導電性セラミックスのペーストを絶縁性セラミックス成形体内部に印刷し、この成形体を焼結して導電性セラミックスのパターンを形成したセラミックスヒーターがある。しかし、こうしたヒーターでは、いわゆるヒートスポットと呼ばれる現象が生じ、発熱体断線の原因となっていた。

この点、本実施例においても、高融点金属からなる抵抗発熱体3を形成しても、第3図に示すように、例えば小孔4があると、小孔4の周辺で断面積の小さいヒートスポット部5が発生する。この部分は周囲よりも比抵抗が大きいため、発熱量が増大して温度が上昇し、この温度上昇によって更に比抵抗が大きくなるという悪循環により、抵抗発熱体3の断線につながる。

しかし、第4図、第5図に示すように、外周電極3eと内周電極3bとの間に扇形状の配線パターン3f又は3gを複数形成すると、外周電極3eと内周電極3bとは並列接続となるので、配線パターン3f又は3gのうちいずれか一つが前記のように断線しても、他のパターンは正常のまま保持されている。従って、配線パターン3f又は3gのうちいずれかが断線しても、全体としてある程度の均熱性を保持でき、従ってヒーターを使用できる。この意味で、扇形配線パターンの数は、30個以上ある方が好ましい。

上記各例において、セラミックスヒーターの形状は、円形ウエハーを均等に加熱するためには円盤状とするのが好ましいが、他の形状、例えば四角盤状、六角盤状等としてもよい。また、これらのセラミックスヒーターは、プラズマエッチング装置、光エッチング装置等におけるセラミックスヒーターに対しても適用可能である。

窒化珪素焼結体として、特願昭62-29919号明細書(特開昭63-10067号公報)によって本出願人が開示した窒化珪素焼結体が、高温強度、熱伝導率が大いことから特に好ましい。

即ち、この窒化珪素焼結体は、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 の希土類酸化物のうちの2種以上と窒化珪素原料粉末との混合粉末であって、選ばれた希土類酸化物のうちのどの1種も希土類酸化物総添加量の95モル%以下であるとともに、選ばれた希土類酸化物の総添加量が焼結後焼結体に含まれる酸素(希土類酸化物から導入される酸素を除く)を SiO_2 に換算した SiO_2 のモル量に対する比で0.4~1.3である混合粉末を成形し、この成形体を好ましくは仮焼し、次いで成形体を本発明に従ってホットプレス焼成するものである。この窒化珪素焼結体では、陽イオン半径の小さい希土類元素の酸化物(Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3)のうちの2種以上の混合、好

ましくは Yb_2O_3 を希土類元素の酸化物の総添加量の50~95モル%、さらに好ましくは Y_2O_3 と Yb_2O_3 とを混合することにより、窒化珪素焼結体の緻密化を促進している。陽イオン半径の大きい希土類元素を使用した場合でも緻密化促進効果はあるが、高温(1400℃)での強度は高くない。これは、陽イオン半径の大きい希土類元素を含むアバタイト構造を結晶粒界相と、陽イオン半径の小さい希土類元素のものでは性質が異なるためである。

希土類酸化物のどの1種も希土類酸化物総添加量の95モル%以下と限定するのは、この範囲外では2種混合によって得られる液相では、共融点の低下、濡れ性向上、粘性低下の緻密化効果が発現せず、緻密な窒化珪素焼結体を得ることができないためである。なお、この添加量は、少なくとも Yb_2O_3 を含み、 Yb_2O_3 が希土類酸化物の総添加量の50~95モル%であると好ましく、 Y_2O_3 と Yb_2O_3 がモル比で $Y_2O_3/Yb_2O_3 = 50/50 \sim 5/95$ であるとさらに好ましい。

希土類酸化物の総添加モル量が焼結後焼結体に含まれる酸素(希土類酸化物から導入される酸素を除く)を SiO_2 に換算した SiO_2 のモル量に対する比が0.4~1.3となるように希土類酸化物の添加量を決定するのは、この比の範囲で添加することにより緻密化効果のある粒界液相が得られ、かつ粒界相を実質的にアバタイト構造の結晶相にすることができるためである。この比が1.3を超えると緻密化効果のある粒界液相が得られず、 $Ln_2Si_2O_7N$ (Ln :希土類元素)が結晶相に多く含まれる。一方比が0.4より小さい場合には緻密化効果のある粒界液相が得られるが結晶相に $Ln_2Si_2O_7$ (Ln :希土類元素)が含まれ、高温で高強度の焼結体は得られなくなる。緻密化し高温で高強度な焼結体となるには少なくとも窒化珪素粒子の粒界相が実質的に結晶相よりなり、少なくとも粒界相の50%以上がアバタイト構造の結晶相である必要があり、好ましくは実質的に全てアバタイト構造の結晶相であることが望ましい。なお、このモル比は0.5~1.2であるとさらに好ましい。

アバタイト構造の結晶相とはJCPDSカード30-1462に代表される $Y_4(SiO_4)_3N_2$ の化学式を持つ六方晶系の結晶と同じ結晶構造の結晶相であり、希土類元素の2種以上の混合添加焼結体では $Y_4(SiO_4)_3N_2$ の結晶のYイオンの占める位置に希土類元素イオンが置換しており、希土類元素が2種以上でも完全に固溶する。また、Nの位置にOが置換し、電気的中性を保つためYの位置が空孔になる場合もある。

SiO_2 量は、窒化珪素原料粉末に含まれる酸素量と調製中に窒化珪素の酸化によって導入される酸素量を考慮して、化学分析により焼結体中の酸素量を求め、希土類酸化物の添加物により焼結体に含有される酸素量を差し引き、残りの酸素量を SiO_2 に換算した量である。そのため、酸素量の少ない窒化珪素焼結体原料粉末、 SiO_2 を別に添加した窒化珪素原料粉末あるいは原料粉末を仮焼し

て酸素量を増加した粉末を使用した場合、また調製法の変更により酸素導入量を増減した場合には SiO_2 量に応じて希土類酸化物の添加量を増減する。 SiO_2 量は緻密化のための粒界相の量を得るために1.0~5.0重量%が好ましい。1.0重量%以下では希土類酸化物の総添加量が少なく緻密化のための液相量が不十分であり、5.0重量%以上では粒界相が過剰となり高温強度が著しく低下するとともに窒化珪素が少なく窒化珪素焼結体本来の強度特性が失われる。

次いで、第1図の円盤状セラミックスヒーターの製造手順について、第7図~第9図を参照しながら説明する。

まず、窒化珪素原料粉末に、焼結助剤を添加する。このとき、更に、タングステン化合物又はモリブデン化合物をも添加すると、焼結体を黒色化する効果があり、好ましい。

窒化珪素原料は α 含有率の大きいものの方が焼結性の点から好ましい。含有酸素量は1~3重量%が好ましい。

次いで、これらの原料を蒸留水中、アトライター等によって混合する。この後、必要に応じて、脱鉄、ふるい分けを行い、混合粉末に造粒用バインダーを添加し造粒粉末を作製する。次いで、この造粒粉末を、必要に応じて整粒、水分調整、ふるい分け、放置する。

この後は、以下に示す二種類の工程のいずれかを採用することが好ましい。

(a) 第7図に示すように、窒化珪素成形材料である造粒粉末をプレス成形して成形体21を作製し、成形体21を好ましくは400~800°Cで仮焼して強度を付与し、仮焼後の成形体表面21aに、窒化珪素焼結体の焼結温度よりも高い融点を有する金属を含有するペーストを印刷し、抵抗発熱体ペースト層23を形成する。次いで、この成形体21の上面に再び造粒粉末を充填してプレスして成形し、この成形体の上に再び抵抗発熱体ペースト層23を形成する。そして、この上に更に造粒粉末を充填してプレス成形し、第8図に示すように円盤状窒化珪素成形体24を得る。そして、円盤状窒化珪素成形体24の表面24aに更に抵抗発熱体ペースト層23を印刷する。

次いで、この円盤状窒化珪素成形体24の表面24aを、窒化珪素成形材料である造粒粉末で覆い、再びプレス成形して第9図に示す円盤状窒化珪素ヒーター成形体25を作製する。

最後に、この成形体25を、好ましくは400~800°Cの温度で仮焼し、次いで1700~2100°Cの温度でホットプレス焼結する。

400°C以下の仮焼温度では有機物が十分に分解しない。一方800°C以上では原料窒化珪素が酸化するためである。

焼結温度の限定理由は1700°Cより低い温度では、焼結性が十分でなく、高緻密化せず、強度が低い。一方2100

°Cを越える領域においては、窒化珪素が分解し、焼結体内部に気孔が増加し、緻密化が不十分となる。

(b) 第7図に示すように、造粒粉末をシート成形して成形体21を作製し、この成形体の表面21aに抵抗発熱体ペースト23を印刷する。次いで、前述したような方法により、第9図に示すように抵抗発熱体ペースト23を積層して円盤状の窒化珪素ヒーター成形体25を作製し、この窒化珪素ヒーター成形体25を、前述したように仮焼し、ホットプレス焼結する。

また、第7図~第9図の例では、抵抗発熱体ペースト層23を3層形成したが、第7図において、円盤状窒化珪素成形体21の表面21aを造粒粉末で覆ってプレス形成し、これにより円盤状の窒化珪素ヒーター成形体を作製し、これを仮焼、ホットプレス焼結して第2図のヒーター11を製造することもできる。

次いで、更に具体的に実験例について述べる。

前記(b)の方法に従い、第1図のヒーターを製造した。ここで抵抗発熱体ペースト層23はスクリーン印刷で形成し、この層の幅は500 μm 、厚さ30 μm とした。また、円盤状セラミックスヒーターの寸法は径200mm、厚さ5mmとした。また、バインダーを飛散させるための仮焼温度は450°Cとし、ホットプレス焼結時の圧力は200atm、焼結温度1850°Cとした。

抵抗発熱体ペーストの組成は、以下の通りとした。

抵抗発熱体ペーストの組成は、70重量パーセントのタングステン粉末と5重量パーセントのMo粉末に酢酸ブチルカービトールに融解させた25重量パーセントのエチルセルロースから成るペーストを使用した。

窒化珪素は以下のものを用いた。

比表面積15 m^2/g 、酸素量1.5wt%、 α 化率96%の窒化珪素粉末93.31wt%に Y_2O_3 を1.32、 Yb_2O_3 を5.37wt%加えた。この混合粉末を成形、仮焼、ホットプレス焼結した。

こうして得られたヒーター1について、次の各実験を行った。抵抗発熱体のパターンとしては、第4図のものを採用した。

(昇温速度)

ヒーターに25Vを印加し、室温から下記の各温度までの温度上昇に必要な時間を測定した。

室温→	400°C	7秒
室温→	600°C	12秒
室温→	800°C	18秒
室温→	1000°C	25秒

(温度分布)

径200mmのウエハー加熱面の全面に対し、600°C~1000°Cに加熱した際の温度分布を赤外線放射温度計で測定したところ、 $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。また、400°C~600°Cに加熱した場合は $\pm 1.4^\circ\text{C}$ であった。

(圧力変動に対する応答)

まず、ウエハー加熱面を600°Cまで加熱し、第6図に

11

において容器内へと窒素ガスを導入し、容器内の圧力を10⁻⁶ torrから100 torrへと変えた。そして、ウエハー加熱面の温度が600°C±3°Cまで回復するのに1秒かかり、600°C±1°Cまで回復するのに4秒かった。

比較例

ニクロム線抵抗発熱体をコイル状に埋設した、径150mm、厚さ15mmのステンレスヒーターを使用し、前記した各試験結果を行った。

(昇温速度)

ヒーターに200Vを印加し、室温から下記の各温度まで10の温度上昇に必要な時間を測定した。

室温→ 400°C 24秒

室温→ 600°C 39秒

室温→ 800°C 93秒

室温→ 1000°C 3分以上経っても昇温しない。

(温度分布)

径150mmのウエハー加熱面の全面に対し、400°C～500°Cに加熱した際の温度分布を赤外線放射温度計で測定したところ、±2.5°Cであった。また、650°C～700°Cに加熱した場合は±3°Cであり、750～800°Cに加熱した場合は±4°Cであった。20

(圧力変動に対する応答)

まず、ウエハー加熱面を600°Cまで加熱し、第6図において容器内へと窒素ガスを導入し、容器内の圧力を10⁻⁶ torrから100 torrへと変えた。そして、ウエハー加熱面の温度が600°C±3°Cまで回復するのに20秒かった。

(発明の効果)

本発明に係る盤状セラミックスヒーター及びその製造方法によれば、盤状の窒化珪素焼結体の内部に抵抗発熱体を形成するので、従来のステンレスヒーターの場合のような装置の内部の汚染や間接加熱方式の場合のような熱効率の悪化は生じない。30

また、窒化珪素焼結体をヒーター基体として使用しているため、耐食性、耐熱衝撃性が高い。

更に、膜状の抵抗発熱体を印刷によって形成しているので、成形が容易であり、螺旋状の抵抗発熱体とくらべて成形時に歪みにくく、また一層微細なパターンを形成することが可能であり、盤状の焼結体の外周付近に抵抗発熱体ペーストを印刷してもこの部分に無理な応力がかからない。こうした成形の容易さから、焼結体の肉厚を小さくしてその熱容量を下げる事が可能であり、これ*

12

*によりヒーターの表面温度変化に対する応答を速くし、またヒーターの昇温速度を速くできる。

しかも、ヒーター基体が高温強度の大きい窒化珪素焼結体からなり、膜状の抵抗発熱体が、この焼結体の焼結温度よりも高い融点を有する金属からなるので、従来の例えばステンレスヒーターなどよりも高温で安定に使用できる。

更に、盤状窒化珪素成形体および窒化珪素成形材料中に、Yb₂O₃、Er₂O₃、Y₂O₃、Tm₂O₃およびLu₂O₃からなる群より選ばれた二種以上の他の希土類酸化物を含有させ、希土類酸化物の総添加量のうち50モル%～95モル%を希土類酸化物の一種が占め、50モル%～5モル%を他の希土類酸化物が占め、かつ焼結後の窒化珪素焼結体に含まれる酸素(希土類酸化物から導入される酸化を除く)の量をSiO₂に換算したときのSiO₂のモル量に対する希土類酸化物のモル量の比率が0.4～1.3となるように配合する。これによって、窒化珪素焼結体の緻密化が促進され、膜状の抵抗体からの熱が基体内を伝導し易くなり、ヒーターの加熱面の均熱性が向上すると共に、ヒーター全体としての耐熱性が高く、高温で長期間使用できる。

【図面の簡単な説明】

第1図、第2図はそれぞれ本発明の実施例に係る円盤状セラミックスヒーターを示す部分断面図、

第3図はヒートスポットを説明するための断面図、

第4図、第5図はそれぞれ膜状抵抗発熱体の形成パターンを示す破断平面図、

第6図は円盤状セラミックスヒーターをCVD装置に取り付けた状態を示す断面図、

第7図、第8図、第9図は円盤状セラミックスヒーターの製造工程を説明するための断面図である。

1, 11……円盤状セラミックスヒーター

2……円盤状の窒化珪素焼結体

3……膜状の抵抗発熱体

3b……内周電極、3e……外周電極

3f, 3g……全体として扇形形状のパターン

5……ヒートボット部、6……ウエハー加熱面

18……容器

21……シート成形又はプレス成形による成形体

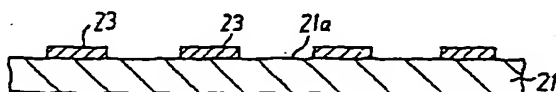
23……抵抗発熱体ペースト層

24……円盤状窒化珪素成形体

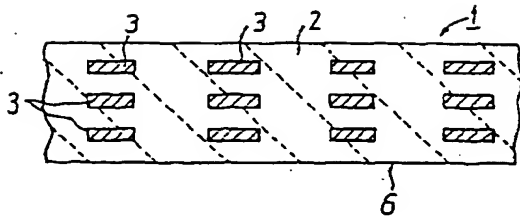
24a……円盤状窒化珪素成形体の表面

25……円盤状の窒化珪素ヒーター成形体

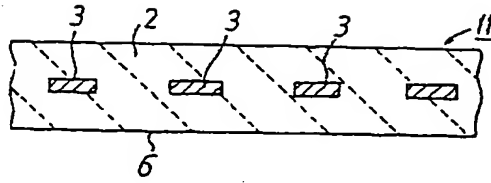
【第7図】



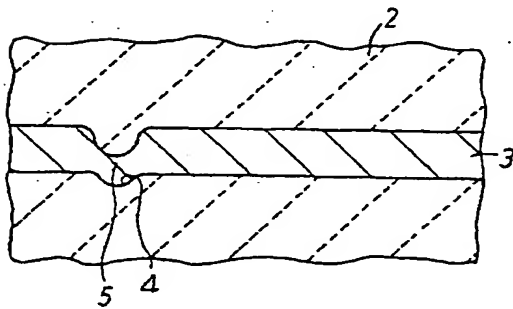
【第1図】



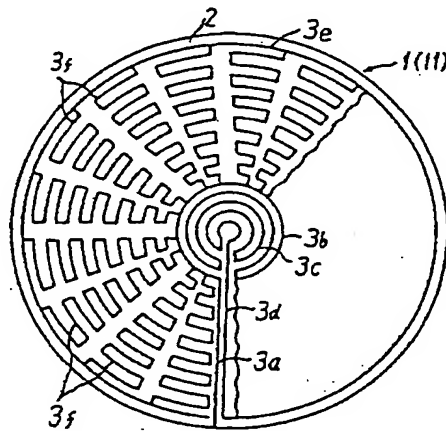
【第2図】



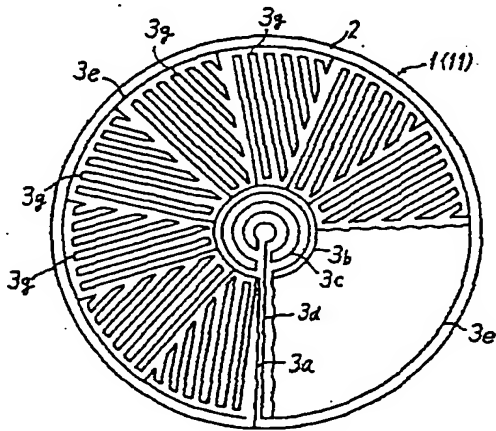
【第3図】



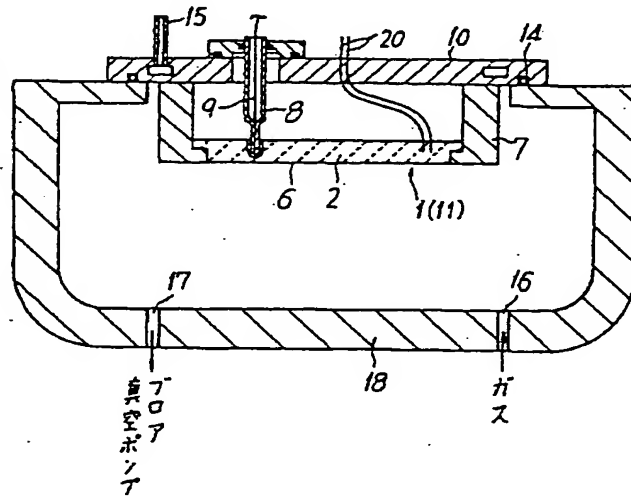
【第4図】



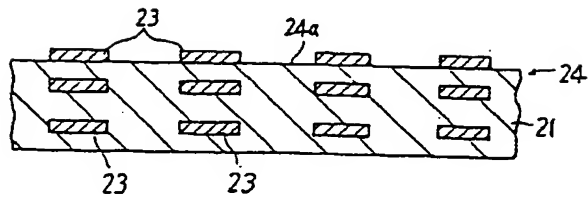
【第5図】



【第6図】



【第8図】



【第9図】

